

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-188239

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/028

H01G 9/04

(21)Application number : 10-363125

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 21.12.1998

(72)Inventor : SHIMIZU KUNIHICO  
NISHIYAMA TOSHIHIKO  
YOSHIDA KATSUHIRO

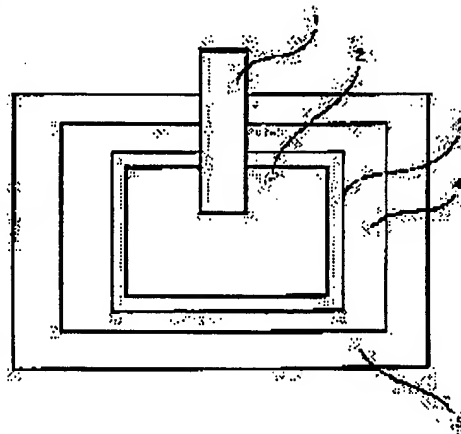
## (54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To lower electrolytic polymerization voltage by applying a formation voltage to a solid electrolytic capacitor when a desired leak current is obtained at the time of electrolytic polymerization by applying a DC positive voltage to an anode body.

**SOLUTION:** An anode body and a counter electrode are immersed into an electrolytic solution and conducted while keeping the anode body at a positive potential and the counter electrode at a lower potential thus forming a formation film 3 on the surface of the anode body.

Subsequently, the formation film 3 is immersed into toluenesulfonic acid iron salt aqueous solution and dried and then immersed into thiophene monomer and dried to form a highly conductive precoat layer 4 of conductive polymer (solid electrolyte) for increasing leak current through chemical polymerization. Thereafter, the element is immersed into an electrolytic polymerization aqueous solution 7 containing pyrrole monomer and dodecylbenzene sodium sulfonate as supporting electrolyte and constant potential polymerization is conducted by applying a DC voltage between an anode lead 1 and a cathode stainless 8 thus forming an electrolytic polymerization 5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application].

[Patent number]

3284993

[Date of registration]

08.03.2002

Searching PAJ

2/2 ページ

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3284993号  
(P3284993)

(45) 発行日 平成14年5月27日 (2002.5.27)

(24) 登録日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I		
H 0 1 G	9/028	H 0 1 G	9/04	3 0 1
	9/04			3 0 7
			9/02	3 3 1 H
				3 3 1 F

請求項の数17(全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-363125	(73) 特許権者	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(22) 出願日	平成10年12月21日 (1998.12.21)	(72) 発明者	清水 邦彦 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(65) 公開番号	特開2000-188239(P2000-188239A)	(72) 発明者	西山 利彦 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
(43) 公開日	平成12年7月4日 (2000.7.4)	(72) 発明者	吉田 勝洋 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
審査請求日	平成11年3月18日 (1999.3.18)	(74) 代理人	100097113 弁理士 堀 城之
		審査官	江島 博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサ製造方法及び固体電解コンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性高分子を固体電解質として用いる固体電解コンデンサ製造方法であって、  
陽極体素子を化成し、化学重合プレコート層を形成した後、素子に直流正電圧を印加することにより生じる化成済み陽極体素子の漏れ電流を利用して電解重合により導電性高分子層を形成する工程を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 化学重合による高導電率な導電性高分子の高導電性プレコート層の形成を行う高導電性プレコート層の形成工程を有し、  
前記高導電性プレコート層の形成工程は、前記化学重合を行う際に、分子サイズの大きいドーパントを用いたドーピングと導電性高分子の重合反応とを同時に実行して前記高導電性プレコート層を形成する工程を含むことを

特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサ製造方法。

【請求項3】 前記高導電性プレコート層の導電率を1 S/cm以上に設定する工程を有することを特徴とする請求項1または2に記載の固体電解コンデンサ製造方法。

【請求項4】 前記高導電性プレコート層の形成工程は、前記化成被膜をp-トルエンスルホン酸鉄塩水溶液所定重量%に所定時間浸漬した後に乾燥する工程と、前工程に続いて、チオフェンモノマー及び/またはその誘導体に所定時間浸漬した後に乾燥を行い化学重合によって前記高導電性プレコート層の形成を行う工程と、前工程に続いて、前記高導電性プレコート層を所定体積%のリン酸水溶液に浸漬した状態で直流電圧を印加して再化成を行い欠陥部の修復を行う工程を含むことを特徴

(2)

特許第3284993号

とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法。

【請求項5】 前記高導電性プレコート層の形成工程に続いて、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のピロールモノマー及び／またはその誘導体と所定濃度のp-トルエンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬する電解重合層の形成工程を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法。

【請求項6】 前記高導電性プレコート層の形成工程に続いて、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のピロールモノマー及び／またはその誘導体と所定濃度の2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む電解重合水溶液に素子を浸漬する電解重合層の形成工程を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法。

【請求項7】 前記高導電性プレコート層の形成工程に続いて、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び／またはその誘導体と所定濃度のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬する電解重合層の形成工程を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法。

【請求項8】 前記高導電性プレコート層の形成工程に続いて、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び／またはその誘導体と所定濃度のp-トルエンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬する電解重合層の形成工程を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法。

【請求項9】 前記高導電性プレコート層の形成工程に続いて、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び／またはその誘導体と所定濃度の2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬する電解重合層の形成工程を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法。

【請求項10】 前記電解重合層の形成工程に続いて、導電性高分子層を形成した後、前記化成被膜を所定濃度のリン酸水溶液に浸漬し所定の直流電圧で再化成を行う再化成工程を有することを特徴とする請求項5乃至9のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法。

【請求項11】 化学重合による高導電率な導電性高分子を用いて形成された高導電性プレコート層を有し、前記高導電性プレコート層は、前記化学重合を行う際に、分子サイズの大きいドーパントを用いたドーピングと導電性高分子の重合反応とを同時に実行して形成されているとともに、成被膜をp-トルエンスルホン酸鉄塩水溶液所定重量%に所定時間浸漬した後乾燥し、チオフェンモノマー及び／またはその誘導体に所定時間浸

漬した後乾燥を行い化学重合によって形成されていることを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項12】 前記高導電性プレコート層の導電率を1 S/cm以上に設定されていることを特徴とする請求項11に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項13】 前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のピロールモノマー及び／またはその誘導体と所定濃度のp-トルエンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬して形成された電解重合層を有することを特徴とする請求項11または12に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項14】 前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のピロールモノマー及び／またはその誘導体と所定濃度の2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む電解重合水溶液に素子を浸漬して形成された電解重合層を有することを特徴とする請求項11または12に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項15】 前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び／またはその誘導体と所定濃度のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬して形成された電解重合層を有することを特徴とする請求項11または12に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項16】 前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び／またはその誘導体と所定濃度のp-トルエンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬して形成された電解重合層を有することを特徴とする請求項11または12に記載の固体電解コンデンサ。

【請求項17】 前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び／またはその誘導体と所定濃度の2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬して形成された電解重合層を有することを特徴とする請求項11または12のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解コンデンサ技術に関し、特に導電性高分子を固体電解質として用いる固体電解コンデンサ製造方法及び固体電解コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、固体電解コンデンサにおいて酸化皮膜上に電解重合による導電性高分子層を形成し電解重合用外部リードを用いた従来技術としては、例えば、特許2700420号公報に記載のものがある（第1従来技術）。すなわち、第1従来技術は、非作用金属を化成して酸化皮膜を形成した後、化学重合により導電性高分子の高導電性プレコート層を形成する。この導電性高分子層に電解重合用外部リードを接触させて電解重合を行

(3)

特許第3284993号

う方法である。しかしながら第1従来技術では、外部リードをコンデンサにつける製造方法で電解重合を行うため、素子に外部リードを接触させる作業が複雑であり、また素子の小型化に伴い外部リードの接触作業の困難さが増すため小型化が難しいという問題点があった。

【0003】また化成被膜を形成した弁作用金属を陽極として電解重合を行う従来技術としては、例えば、特許2810418号公報に記載のものがある(第2従来技術)。すなわち、第2従来技術は、バイアス印加した交流、もしくは周期的または断続的に通電する直流を用いて充放電電流により導電性高分子を形成する。しかしながら第2従来技術では、電圧変化がないと電解重合に必要な充放電電流が流れないため、交流電源を使用することによる電源系の複雑・大型化、及びそれに伴う高価格化等のデメリットがあるという問題点があった。

【0004】また特開平5-159979号公報(第3従来技術)には、可溶性導電性高分子中間体に対して加熱後(ポリフェニレンビニレン)にドーピング処理を行うことにより、化学重合によらず、加熱により重合するため化学重合時の酸化剤による化成被膜の劣化がなく、多孔体への含浸性を向上できる技術が開示されている。

【0005】また特開平6-77093(第4従来技術)、特開平6-120086号公報(第5従来技術)には、可溶性導電性高分子(ポリアニリン)に対してドーピング処理を行うことにより、化学重合によらず、加熱により重合するため化学重合時の酸化剤による化成被膜の劣化がなく、多孔体への含浸性を向上できる技術が開示されている。

【0006】また特開平9-246104号公報(第6従来技術)には、化成被膜を形成した多孔体内部に緻密で密着性に優れた導電性高分子層を化学重合により形成するのは難しいため、その前に均一かつ緻密で密着性に優れた金属酸化物半導体層を形成することにより、その上に緻密で密着性に優れた導電性高分子層を形成する技術が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平5-159979号公報(第3従来技術)、特開平6-77093号公報(第4従来技術)、特開平6-120086号公報(第5従来技術)、特開平9-246104号公報(第6従来技術)では、弁作用金属上に絶縁性化成被膜形成後、この素子を陽極として電解(酸化)重合(陽極へ重合電子が流れる)を行うことは、本来絶縁性の化成被膜の性質上困難であるという問題点があった。

【0008】そこで特開平5-159982号公報(第7従来技術)に開示されているように、外部リードを電解重合用陽極として電解重合を行う方法もあるが、外部リードによる化成被膜の破壊及び多孔体内部への形成が難しいため化学重合等による導電性高分子層を形成する

必要があるという問題点があった。

【0009】本発明は斯かる問題点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電解重合電圧の低下を目的として、化学重合による高導電率な導電性高分子の高導電性プレコート層を備えた固体電解コンデンサ製造方法及び固体電解コンデンサを提供する点にある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に記載の要旨は、導電性高分子を固体電解質として用いる固体電解コンデンサ製造方法であって、陽極体素子を化成し、化学重合プレコート層を形成した後に、素子に直流正電圧を印加することにより生じる化成済み陽極体素子の漏れ電流を利用して電解重合により導電性高分子層を形成する工程を有することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法に存する。また本発明の請求項2に記載の要旨は、化学重合による高導電率な導電性高分子の高導電性プレコート層の形成を行う高導電性プレコート層の形成工程を有し、前記高導電性プレコート層の形成工程は、前記化学重合を行う際に、分子サイズの大きいドーパントを用いたドーピングと導電性高分子の重合反応とを同時に実行して前記高導電性プレコート層を形成する工程を含むことを特徴とする請求項1に記載の固体電解コンデンサ製造方法に存する。また本発明の請求項3に記載の要旨は、前記高導電性プレコート層の導電率を $1\text{ S/cm}$ 以上に設定する工程を有することを特徴とする請求項1または2に記載の固体電解コンデンサ製造方法に存する。また本発明の請求項4に記載の要旨は、前記高導電性プレコート層の形成工程は、前記化成被膜を $\rho$ -トルエンスルホン酸鉄塩水溶液所定重量%に所定時間浸漬した後に乾燥する工程と、前工程に続いて、チオフェンモノマー及び/またはその誘導体に所定時間浸漬した後に乾燥を行い化学重合によって前記高導電性プレコート層の形成を行う工程と、前工程に続いて、前記高導電性プレコート層を所定体積%のリン酸水溶液に浸漬した状態で直流電圧を印加して再化成を行い欠陥部の修復を行う工程を含むことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法に存する。また本発明の請求項5に記載の要旨は、前記高導電性プレコート層の形成工程に続いて、前記高導電性高分子層を形成した後、所定濃度のピロールモノマー及び/またはその誘導体と所定濃度の $\rho$ -トルエンスルホン酸ナトリウムを含む電解重合水溶液に素子を浸漬する電解重合層の形成工程を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法に存する。また本発明の請求項6に記載の要旨は、前記高導電性プレコート層の形成工程に続いて、前記高導電性高分子層を形成した後、所定濃度のピロールモノマー及び/またはその誘導体と所定濃度の2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む電解重合水溶液に素子を浸漬する電解重合層の形成工程を有することを特徴と

(4)

特許第3284993号

する請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法に存する。また本発明の請求項7に記載の要旨は、前記高導電性プレコート層の形成工程に続いて、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び/またはその誘導体と所定濃度のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬する電解重合層の形成工程を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法に存する。また本発明の請求項8に記載の要旨は、前記高導電性プレコート層の形成工程に続いて、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び/またはその誘導体と所定濃度のポートルエンズルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬する電解重合層の形成工程を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法に存する。また本発明の請求項9に記載の要旨は、前記高導電性プレコート層の形成工程に続いて、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び/またはその誘導体と所定濃度の2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬する電解重合層の形成工程を有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法に存する。また本発明の請求項10に記載の要旨は、前記電解重合層の形成工程に続いて、導電性高分子層を形成した前記化成被膜を所定濃度のリン酸水溶液に浸漬し所定の直流電圧で再化成を行う再化成工程を有することを特徴とする請求項5乃至9のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサ製造方法に存する。また本発明の請求項11に記載の要旨は、化学重合による高導電率な導電性高分子を用いて形成された高導電性プレコート層を有し、前記高導電性プレコート層は、前記化学重合を行う際に、分子サイズの大きいドーバントを用いたドーピングと導電性高分子の重合反応とを同時に実行して形成されているとともに、化成被膜をポートルエンズルホン酸鉄塩水溶液所定重量%に所定時間浸漬した後乾燥し、チオフェンモノマー及び/またはその誘導体に所定時間浸漬した後乾燥を行い化学重合によって形成されていることを特徴とする固体電解コンデンサに存する。また本発明の請求項12に記載の要旨は、前記高導電性プレコート層の導電率を $1\text{ S/cm}$ 以上に設定されていることを特徴とする請求項11に記載の固体電解コンデンサに存する。また本発明の請求項13に記載の要旨は、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のピロールモノマー及び/またはその誘導体と所定濃度のポートルエンズルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬して形成された電解重合層を有することを特徴とする請求項11または12に記載の固体電解コンデンサに存する。また本発明の請求項14に記載の要旨は、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のピ

ロールモノマー及び/またはその誘導体と所定濃度の2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む電解重合水溶液に素子を浸漬して形成された電解重合層を有することを特徴とする請求項11または12に記載の固体電解コンデンサに存する。また本発明の請求項15に記載の要旨は、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び/またはその誘導体と所定濃度のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬して形成された電解重合層を有することを特徴とする請求項11または12に記載の固体電解コンデンサに存する。また本発明の請求項16に記載の要旨は、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び/またはその誘導体と所定濃度のポートルエンズルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬して形成された電解重合層を有することを特徴とする請求項11または12に記載の固体電解コンデンサに存する。また本発明の請求項17に記載の要旨は、前記導電性高分子層を形成した後、所定濃度のチオフェンモノマー及び/またはその誘導体と所定濃度の2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムとを含む電解重合水溶液に素子を浸漬して形成された電解重合層を有することを特徴とする請求項11または12のいずれか一項に記載の固体電解コンデンサに存する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面に基いて詳細に説明する。

【0012】（第1実施形態）図1は本発明にかかる固体電解コンデンサ製造方法及び固体電解コンデンサの一実施形態を説明するための断面図である。本実施形態の固体電解コンデンサ製造方法は、陽極体の形成工程、誘電体層（化成被膜3）の形成工程、電解重合層5の形成工程、再化成工程、外装工程を備えている。以下に、各工程を説明する。

【0013】陽極体の形成工程：まず、タンタル金属（元素記号：Ta）粉末に成形性を高めるためのバインダを混合してプレス成形用の造粒粉を作成する。次にこの造粒粉を使用してプレス工法により陽極リード1（例えば、タンタル金属を使用）を埋設した圧縮成形体を作成する。この成形体を $1300\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 程度の高温で、 $10^{-6}\text{ Torr}$ 程度の高真空中で焼結することにより固体電解コンデンサ用の陽極体を得る。

【0014】誘電体層（化成被膜3）の形成工程：上記の陽極体の表面に誘電体層を形成するため、化成と呼ばれる手法により誘電体層としての化成被膜3を形成する。化成は陽極体と通電のための対抗電極を電解質溶液中に浸漬し、陽極体を正電位、対抗電極をそれ以下の電位に保ち通電することにより化成被膜3を陽極体表面に形成する方法である。このときの陽極体-対抗電極間の電位差を化成電圧と呼んでいるが、この化成電圧を制御することにより化成被膜3の厚みを容易に決めることが

(5)

特許第3284993号

できる点がこの工法の特徴である。また、この陽極酸化を経た陽極体を化成被膜3と呼んでいる。本実施形態では、リン酸水溶液(0.6vol% (体積%))に浸漬して、化成電圧を18Vに設定して化成を行う。

【0015】高導電性プレコート層4の形成工程：化成被膜3をポトルエンスルホン酸鉄塩水溶液30wt% (重量%)に5分間浸漬した後乾燥した後、チオフェンモノマー及び/またはその誘導体に1分間浸漬した後乾燥を行い化学重合による導電性高分子(固体電解質)の高導電性プレコート層4の形成を行う。リン酸水溶液(0.002vol% (体積%))に浸漬し17.5Vで再化成を行い欠陥部の修復を行う。本実施形態では、高導電性プレコート層4として化学重合によりポリチオフェン(化学重合層)を形成する例を示したが、高導電性プレコート層4の材質としては、漏れ電流増大をもたらすものであればよく、化学重合による導電性高分子層としての導電性高分子層が望ましい。

【0016】本実施形態は、絶縁性の化成被膜3上に化学重合により高導電率(1S/cm以上)の導電性高分子層による高導電性プレコート層4を形成することにより、MIS接合によるトンネル電流を化成電圧以下の電解重合電圧で流し、絶縁性の化成被膜3を通過させて重合電流とすることができる。その結果、本実施形態は、導電性高分子層の導電率が低い場合にMISのS部のエネルギー準位が下がるとトンネル電流を流せる電圧は化成電圧以上になった状態で化成電圧以上の電圧を印加したときに、化成被膜及び導電性高分子層が破壊されコンデンサ特性が劣化するケースを回避することができる。

【0017】電解重合層5の形成工程：電解重合による導電性高分子層の形成方法を図2に示す。導電性高分子モノマーとしてピロールモノマー及び/またはその誘導体0.5mol/l、支持電解質としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩0.1mol/lを含む電解重合水溶液7に素子を浸漬し、酸化膜を介してリード線(陽極リード1)と対極用ステンレス(陰極ステンレス8)間に直流電圧14Vを印加して定電位重合を10時間程度行い、電解重合層5を形成する。なお、本実施形態では、電解重合層5としてポリピロール(化学重合層)を形成する例を示したが、電解重合層5の材質としては電解重合が可能のものであれば良い。また電解重合における支持電解質はアルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩もしくは、アルキルナフタレンスルホン酸アルカリ金属塩が望ましい。図3は重合電圧に対する漏れ電流の変化を示すグラフである。重合電圧は図3に示すように電圧に対する漏れ電流の傾きが大きくなる重合開始電圧9V以上、化成電圧以下の電圧であれば良いが、実際には通電量により重合に要する時間、得られる重合層の特性(密度、導電率等)が変化するため、前記電圧範囲内で目的に応じて重合電圧を設定することになる。

【0018】再化成工程：導電性高分子層を形成した化

成被膜3をリン酸水溶液(0.002vol%)に浸漬し17.5Vで再化成を行う。

【0019】外装工程：グラファイトペーストや銀ペーストによる固体電解質層を形成し陰極ステンレス8の引き出し用リードを接続する。以上のように構成された素子を樹脂モールド等により外装することにより固体電解コンデンサを得る。本実施形態における電気特性(120Hzでの静電容量( $\mu F$ )、ESR(m $\Omega$ )、120Hzでの $\tan \delta$ (%))を表1に示す。第1実施形態では、静電容量(120Hz)=150( $\mu F$ )、ESR=50(m $\Omega$ )、 $\tan \delta$ (120Hz)=2.9(%)の特性を得ている。

【0020】

【表1】

	静電容量 120Hz( $\mu F$ )	ESR (m $\Omega$ )	$\tan \delta$ 120Hz(%)
実施例1	150	50	2.9
実施例2	152	53	2.8
実施例3	151	57	3.3
実施例4	154	30	2.6
実施例5	150	34	2.7
実施例6	152	43	2.9

【0021】従来技術と本実施形態との対比について述べる。前述したように、重合後にドーピングを行う第3、4、5従来技術では、分子サイズの大きいドーパントだとドーピングが不十分になり導電性高分子層は低導電率になる。またドーパントの分子サイズが小さいものであれば、ドーピングできるが、ドーパント分子サイズが小さいため高導電率にはできない。よって低導電率の導電性高分子層となる。また第6従来技術では、化成被膜上に金属酸化物半導体層を形成するが、導電性高分子層に比べ低導電率のため化成電圧以下の電解重合が難しい。第3、4、5で用いられているプレコート層は化成被膜の劣化を防ぐためのものであり、また第6従来技術で用いられているプレコート層は化学重合による被膜形成性を良くするためのものであり、いずれも低導電率のプレコート層である。

【0022】本実施形態では電解重合電圧の低下を目的として、化学重合による高導電率な導電性高分子の高導電性プレコート層4の形成を行うことが従来技術との相違点であり、また特徴点でもある。本実施形態では、化学重合においては導電性高分子の重合反応とドーピングは同時におき、このとき分子サイズの大きいドーパントを用いると高導電率な導電性高分子層が形成できる。

【0023】以上説明したように、第1実施形態によれば、第1に、電解重合により化学重合に比べ重合量が大きく導電性の高い導電性高分子層が得られる。第2に、外部リードを用いないことにより生産性が向上する。またコンデンサの小型化が容易になる。第3に、電解重合



(6)

特許第3284993号

時に使用する電源が直流電源6のため、装置が簡単・安価であるといった効果を奏する。第4に、高導電性プレコート層4の形成工程を実行することにより、化成被膜3上に、 $1\text{S}/\text{cm}$ 以上の高導電率を有する高導電性プレコート層4を形成できるようになる。また、高導電性プレコート層4により、化成電圧以下で絶縁性を示す化成被膜3を介した場合であっても電解重合時の電流供給が可能となる。これにより、製造時間の短縮化、化成電圧の低電圧化、外部リード使用に比べて素子の小型化を図ることができ、その結果、低コストで電気特性の良好な固体電解コンデンサが得られる。

【0024】(第2実施形態)第2実施形態では、まず、タンタル金属(元素記号:Ta)粉末に成形性を高めるためのバインダを混合してプレス成形用の造粒粉を作成する。次にこの造粒粉を使用してプレス工法により陽極リード1(タンタル金属を使用)を埋設した圧縮成形体を作成する。この成形体を $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ 程度の高温で、 $10^{-6}\text{Torr}$ 程度の高真空中で焼結することにより固体電解コンデンサ用の陽極体を得る(陽極体の形成工程)。続いて、陽極体の表面に誘電体層を形成するため、化成を行って誘電体層としての化成被膜3を形成する(誘電体層(化成被膜3)の形成工程)。続いて、高導電性プレコート層4の形成工程として、導電性高分子層を形成した後、ピロールモノマー及び/またはその誘導体 $1.0\text{mol}/\text{l}$ 、 $p$ -トルエンスルホン酸ナトリウム $0.1\text{mol}/\text{l}$ を含む電解重合水溶液7に素子を浸漬し、以下第1実施形態と同様に電解重合を行い(電解重合層5の形成工程)、導電性高分子層を形成し、導電性高分子層を形成した化成被膜3をリン酸水溶液( $0.002\text{vol}\%$ )に浸漬し $17.5\text{V}$ で再化成を行い(再化成工程)、グラファイトペーストや銀ペーストによる固体電解質層を形成し陰極ステンレス8の引き出し用リードを接続して構成された素子を樹脂モールド等により外装することにより固体電解コンデンサを得る(外装工程)。本実施形態における電気特性を表1に示す。本実施形態では、第1実施形態とほぼ同等の特性を得る。第2実施形態では、静電容量( $120\text{Hz}$ ) $=152(\mu\text{F})$ 、 $\text{ESR}=53(\text{m}\Omega)$ 、 $\tan\delta(120\text{Hz})=2.8(\%)$ の特性を得ている。

【0025】従来技術と第2実施形態との対比について述べる。前述した特開平5-159979号公報(第1従来技術)、特開平6-77093(第2従来技術)、特開平6-120086号公報(第3従来技術)で用いられているプレコート層は化成被膜の劣化を防ぐためのものであり、また特開平9-246104号公報(第4従来技術)で用いられているプレコート層は化学重合による被膜形成性を良くするためのものであり、いずれも低導電率のプレコート層である。本実施形態では電解重合電圧の低下を目的として、化学重合による高導電率な( $1\text{S}/\text{cm}$ 以上の高導電率を有する)導電性高分子の

高導電性プレコート層4の形成を行うことが従来技術との相違点であり、また特徴点でもある。

【0026】(第3実施形態)第3実施形態では、まず、タンタル金属(元素記号:Ta)粉末に成形性を高めるためのバインダを混合してプレス成形用の造粒粉を作成する。次にこの造粒粉を使用してプレス工法により陽極リード1(タンタル金属を使用)を埋設した圧縮成形体を作成する。この成形体を $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ 程度の高温で、 $10^{-6}\text{Torr}$ 程度の高真空中で焼結することにより固体電解コンデンサ用の陽極体を得る(陽極体の形成工程)。続いて、陽極体の表面に誘電体層を形成するため、化成を行って誘電体層としての化成被膜3を形成する(誘電体層(化成被膜3)の形成工程)。続いて、高導電性プレコート層4の形成工程として、導電性高分子層を形成した後、ピロールモノマー及び/またはその誘導体 $0.3\text{mol}/\text{l}$ 、 $2$ -ナフタレンスルホン酸ナトリウム $0.1\text{mol}/\text{l}$ を含む電解重合水溶液7に素子を浸漬し、以下第1実施形態と同様に電解重合を行い(電解重合層5の形成工程)、導電性高分子層を形成し、導電性高分子層を形成した化成被膜3をリン酸水溶液( $0.002\text{vol}\%$ )に浸漬し $17.5\text{V}$ で再化成を行い(再化成工程)、グラファイトペーストや銀ペーストによる固体電解質層を形成し陰極ステンレス8の引き出し用リードを接続して構成された素子を樹脂モールド等により外装することにより固体電解コンデンサを得る(外装工程)。本実施形態における電気特性を表1に示す。第3実施形態では、静電容量( $120\text{Hz}$ ) $=151(\mu\text{F})$ 、 $\text{ESR}=57(\text{m}\Omega)$ 、 $\tan\delta(120\text{Hz})=3.3(\%)$ といった第1実施形態とほぼ同等の特性を得る。

【0027】従来技術と第3実施形態との対比について述べる。前述した特開平5-159979号公報(第1従来技術)、特開平6-77093(第2従来技術)、特開平6-120086号公報(第3従来技術)で用いられているプレコート層は化成被膜の劣化を防ぐためのものであり、また特開平9-246104号公報(第4従来技術)で用いられているプレコート層は化学重合による被膜形成性を良くするためのものであり、いずれも低導電率のプレコート層である。本実施形態では電解重合電圧の低下を目的として、化学重合による高導電率な( $1\text{S}/\text{cm}$ 以上の高導電率を有する)導電性高分子の高導電性プレコート層4の形成を行うことが従来技術との相違点であり、また特徴点でもある。

【0028】(第4実施形態)第4実施形態では、まず、タンタル金属(元素記号:Ta)粉末に成形性を高めるためのバインダを混合してプレス成形用の造粒粉を作成する。次にこの造粒粉を使用してプレス工法により陽極リード1(タンタル金属を使用)を埋設した圧縮成形体を作成する。この成形体を $1300\sim 1600^\circ\text{C}$ 程度の高温で、 $10^{-6}\text{Torr}$ 程度の高真空中で焼結す



(7)

特許第3284993号

ることにより固体電解コンデンサ用の陽極体を得る（陽極体の形成工程）。続いて、陽極体の表面に誘電体層を形成するため、化成を行って誘電体層としての化成被膜3を形成する（誘電体層（化成被膜3）の形成工程）。続いて、導電性高分子層の形成工程として、導電性高分子層を形成した後、チオフェンモノマー0.5mol/l、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1mol/lを含む電解重合水溶液7に素子を浸漬し、直流電圧16Vで再化成を行い（再化成工程）、グラファイトペーストや銀ペーストによる固体電解質層を形成し陰極ステンレス8の引き出し用リードを接続して構成された素子を樹脂モールド等により外装することにより固体電解コンデンサを得る（外装工程）。本実施形態における電気特性を表1に示す。第4実施形態では、静電容量（120Hz）=154（ $\mu\text{F}$ ）、 $\text{ESR}=30\text{ (m}\Omega\text{)}$ 、 $\tan\delta\text{ (120Hz)}=2.6\text{ (}\%)$ の特性を待っている。本実施形態では、第1実施形態と比べESRが低いコンデンサが得られた。

【0029】従来技術と第4実施形態との対比について述べる。前述した特開平5-159979号公報（第1従来技術）、特開平6-77093（第2従来技術）、特開平6-120086号公報（第3従来技術）で用いられているプレコート層は化成被膜の劣化を防ぐためのものであり、また特開平9-246104号公報（第4従来技術）で用いられているプレコート層は化学重合による被膜形成性を良くするためのものであり、いずれも低導電率のプレコート層である。本実施形態では電解重合電圧の低下を目的として、化学重合による高導電率な（1S/cm以上の高導電率を有する）導電性高分子の高導電性プレコート層4の形成を行うことが従来技術との相違点であり、また特徴点でもある。

【0030】（第5実施形態）第5実施形態では、まず、タンタル金属（元素記号：Ta）粉末に成形性を高めるためのバインダを混合してプレス成形用の造粒粉を作成する。次にこの造粒粉を使用してプレス工法により陽極リード1（タンタル金属を使用）を埋設した圧縮成形体を作成する。この成形体を1300~1600℃程度の高温で、 $10^{-6}\text{ Torr}$ 程度の真空中で焼結することにより固体電解コンデンサ用の陽極体を得る（陽極体の形成工程）。続いて、陽極体の表面に誘電体層を形成するため、化成を行って誘電体層としての化成被膜3を形成する（誘電体層（化成被膜3）の形成工程）。続いて、高導電性プレコート層4の形成工程において導電性高分子層を形成した後、チオフェンモノマー及び/またはその誘導体1.0mol/l、p-トルエンスルホン酸ナトリウム0.1mol/lを含む電解重合水溶液7に素子を浸漬し、直流電圧16Vで再化成を行い（再化成工程）、グラファイトペーストや銀ペーストによる固体電解質層を形成し陰極ステンレス8の引き出し用リードを接続して構成された素子を樹脂モールド等に

より外装することにより固体電解コンデンサを得る（外装工程）。本実施形態における電気特性を表1に示す。第5実施形態では、静電容量（120Hz）=150（ $\mu\text{F}$ ）、 $\text{ESR}=34\text{ (m}\Omega\text{)}$ 、 $\tan\delta\text{ (120Hz)}=2.7\text{ (}\%)$ の特性を待っている。

【0031】従来技術と第5実施形態との対比について述べる。前述した特開平5-159979号公報（第1従来技術）、特開平6-77093（第2従来技術）、特開平6-120086号公報（第3従来技術）で用いられているプレコート層は化成被膜の劣化を防ぐためのものであり、また特開平9-246104号公報（第4従来技術）で用いられているプレコート層は化学重合による被膜形成性を良くするためのものであり、いずれも低導電率のプレコート層である。本実施形態では電解重合電圧の低下を目的として、化学重合による高導電率な（1S/cm以上の高導電率を有する）導電性高分子の高導電性プレコート層4の形成を行うことが従来技術との相違点であり、また特徴点でもある。

【0032】（第6実施形態）第6実施形態では、まず、タンタル金属（元素記号：Ta）粉末に成形性を高めるためのバインダを混合してプレス成形用の造粒粉を作成する。次にこの造粒粉を使用してプレス工法により陽極リード1（タンタル金属を使用）を埋設した圧縮成形体を作成する。この成形体を1300~1600℃程度の高温で、 $10^{-6}\text{ Torr}$ 程度の真空中で焼結することにより固体電解コンデンサ用の陽極体を得る（陽極体の形成工程）。続いて、陽極体の表面に誘電体層を形成するため、化成を行って誘電体層としての化成被膜3を形成する（誘電体層（化成被膜3）の形成工程）。続いて、高導電性プレコート層4の形成工程において導電性高分子層を形成した後、チオフェンモノマー及び/またはその誘導体0.3mol/l、2-ナフタレンスルホン酸ナトリウム0.1mol/lを含む電解重合水溶液7に素子を浸漬し、直流電圧16Vで再化成を行い（再化成工程）、グラファイトペーストや銀ペーストによる固体電解質層を形成し陰極ステンレス8の引き出し用リードを接続して構成された素子を樹脂モールド等により外装することにより固体電解コンデンサを得る（外装工程）。本実施形態における電気特性を表1に示す。第6実施形態では、静電容量（120Hz）=152（ $\mu\text{F}$ ）、 $\text{ESR}=43\text{ (m}\Omega\text{)}$ 、 $\tan\delta\text{ (120Hz)}=2.9\text{ (}\%)$ といった第4実施形態とほぼ同等の特性を得る。

【0033】従来技術と第6実施形態との対比について述べる。前述した特開平5-159979号公報（第1従来技術）、特開平6-77093（第2従来技術）、特開平6-120086号公報（第3従来技術）で用いられているプレコート層は化成被膜の劣化を防ぐためのものであり、また特開平9-246104号公報（第4従来技術）で用いられているプレコート層は化学重合に

(8)

特許第3284993号

よる被膜形成性を良くするためのものであり、いずれも低導電率のプレコート層である。本実施形態では電解重合電圧の低下を目的として、化学重合による高導電率な（ $1\text{ S/cm}$ 以上の高導電率を有する）導電性高分子の高導電性プレコート層4の形成を行うことが従来技術との相違点であり、また特徴点でもある。

【0034】なお、本発明が上記各実施形態に限定されず、本発明の技術思想の範囲内において、各実施形態は適宜変更され得ることは明らかである。また上記構成部材の数、位置、形状等は上記実施の形態に限定されず、本発明を実施する上で好適な数、位置、形状等にすることができる。また、各図において、同一構成要素には同一符号を付している。

【0035】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されているので、第1に、電解重合により化学重合に比べ重合量が大きく導電性の高い導電性高分子層が得られる。第2に、外部リードを用いないことにより生産性が向上する。またコンデンサの小型化が容易になる。第3に、電解重合時に使用する電源が直流電源のため、装置が簡単・安価であるといった効果を奏する。第4に、高導電性プレコート層の形成工程を実行することにより、化成被膜上に、低抵抗な高導電性プレコート層を形成できるように

なる。また、高導電性プレコート層により、化成電圧以下で絶縁性を示す化成被膜を介した場合であっても電解重合時の電流供給が可能となる。これにより、製造時間の短縮化、化成電圧の低電圧化、外部リード使用に比べて素子の小型化を図ることができ、その結果、低コストで電気特性の良好な固体電解コンデンサが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる固体電解コンデンサ製造方法及び固体電解コンデンサの一実施形態を説明するための断面図である。

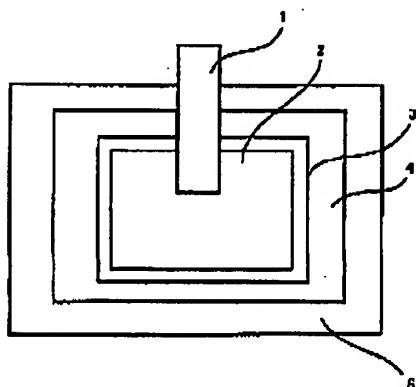
【図2】電解重合による導電性高分子層の形成方法を示す図である。

【図3】重合電圧に対する漏れ電流の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

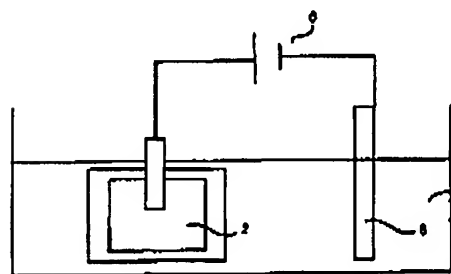
- 1…陽極リード
- 2…弁作用金属
- 3…化成被膜
- 4…高導電性プレコート層
- 5…電解重合層
- 6…直流電源
- 7…電解重合水溶液
- 8…陰極ステンレス

【図1】



- 1…陽極リード
- 2…弁作用金属
- 3…化成被膜
- 4…高導電性プレコート層
- 5…電解重合層

【図2】

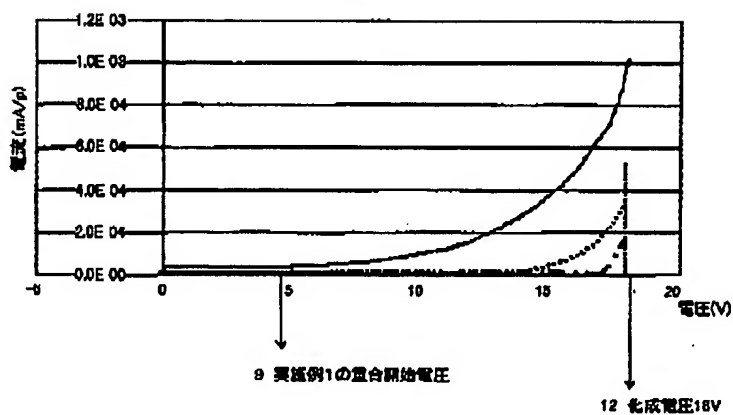


- 2…弁作用金属
- 6…直流電源
- 7…電解重合水溶液
- 8…陰極ステンレス

(9)

特許第3284993号

【図3】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平4-274312 (J P, A)  
 特開 平10-32145 (J P, A)  
 特開 平4-94107 (J P, A)  
 特開 平6-45206 (J P, A)  
 特開 平2-137309 (J P, A)  
 特開 平2-288215 (J P, A)  
 特開 平5-90081 (J P, A)  
 特開 昭63-249323 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, D B 名)  
 H01G 9/02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**